

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-183838

(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 11-365798

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : KATO KOJI
HASHIMOTO MASAHIRO**(54) POSITIVE TYPE CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST IMAGE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type chemically amplified photosensitive resin composition having high sensitivity, high resolution and a good pattern shape as a positive type chemically amplified photosensitive resin composition in which a pattern is allowed to appear by patternwise irradiating the composition with radiation such as UV, far UV, X-rays or electron beams, generating an acid in the patterned latent image forming part and making the solubility of the irradiated part to an alkali developing solution different from that of the unirradiated part by a reaction catalyzed by the acid and a method for producing a resist image using the composition.

SOLUTION: In the photosensitive resin composition containing (a) a resin soluble in an aqueous alkali solution, (b) a compound which generates an acid when irradiated with active actinic radiation and (c) a compound having solubility to the aqueous alkali solution increased by an acid catalyzed reaction and having an acid decomposable group in a side chain, the molecular weight of the compound (c) is 1,000-10,000. A coating of the photosensitive resin composition is irradiated with active actinic radiation and developed to produce the objective resist image.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-183838

(P2001-183838A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-365798

(22) 出願日 平成11年12月24日 (1999. 12. 24)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 加藤 幸治

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 橋本 政弘

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(74) 代理人 100086494

弁理士 穂高 哲夫

Fターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04

AC08 AD03 BE00 BE10 BG00

CB29 CB41 CB42 CB55 CB56

(54) 【発明の名称】 ポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物及びレジスト像の製造法

(57) 【要約】

【課題】 紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの放射線のパターン状照射によりパターン潜像形成部に酸を発生させ、この酸を触媒とする反応によって、当該照射部と未照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを現出させるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物において、高感度、高解像度でかつパターン形状の良いポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物及びこれを用いたレジスト像の製造法を提供する。

【解決手段】 (a) アルカリ水溶液可溶性樹脂、

(b) 活性化化学線照射により酸を生じる化合物及び

(c) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物を含有してなるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物において、上記(c) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物の分子量が1,000~10,000であるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物の塗膜を、活性化化学線で照射し、次いで現像するレジスト像の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) アルカリ水溶液可溶性樹脂、

(b) 活性化学線照射により酸を生じる化合物及び

(c) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物を含有してなるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物において、上記 (c) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物の分子量が 1,000~10,000 であることを特徴とするポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 (b) 活性化学線照射により酸を生じる化合物がスルホン酸エステルである請求項 1 記載のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 (a) アルカリ水溶液可溶性樹脂がクレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物とアルデヒド化合物を酸触媒の存在下で重縮合させて得られるノブラック樹脂である請求項 1 又は 2 記載のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 (a) アルカリ水溶液可溶性樹脂のポリスチレン換算分子量 2,000 以下の低分子量成分が 0~10 重量%である請求項 1、2 又は 3 記載のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 (a) 成分、(b) 成分及び (c) 成分の配合量が (a) 成分の総量を 100 重量部に対して、(b) 成分が 2~30 重量部、(c) 成分が 3~300 重量部である請求項 1、2、3 又は 4 記載のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 又は 5 に記載のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物の塗膜を、活性化学線で照射し、次いで現像することを特徴とするレジスト像の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置等の微細加工に用いられるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物及びレジスト像の製造法に関し、特に、紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの放射線のパターン状照射によりパターン潜像形成部に酸を発生させ、この酸を触媒とする反応によって、当該照射部と未照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを現出させるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物及びこれを用いるレジスト像の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路については高集積化に伴う微細化が進み、256MDRAM等においては、サブハーフミクロン以下のパターン形成が要求されるようになり、解像力の優れたレジスト材料が要望されている。特に、最近では微細化の前倒し傾向が顕著となり、デバイスメーカーにとってはより微細なパターンを形成するリソグラフィ技術を確立する競争が激化している。

【0003】現在は、光を光源とするリソグラフィ技術が主流であり、微細加工対応のため光源である光の短波長化が進み、先端デバイス加工にはKrFエキシマレーザ(248nm)が量産適用となっており、さらに短波長のArFエキシマレーザ(193nm)の適用が検討されている。しかしながら、100nmレベルの微細加工となると光では困難であり、X線や電子線による露光が実用に最も近いリソグラフィ技術である。特に電子線による露光は装置上では確立しており有望視されているが、ウエハ処理上のスループットが大きな問題として存在する。このスループットを向上させる手段としては、装置上での改良もさることながら、用いるレジストの高感度化が重要となる。

【0004】高感度化を達成するためのレジスト材料としては、活性化学線により酸触媒を発生する化合物と酸により現像液に対する溶解性が変化する化合物を含有する化学増幅系感光性樹脂組成物(米国特許第3,779,778号明細書、特開昭59-45439号公報、特開平2-25850号公報)が知られている。これらの公知例には、酸により現像液に対する溶解性が変化する化合物としてアセタール基を含む化合物、 α -ブチル基を含む化合物が開示されているが、これらの公知例により得られる化学増幅系感光性樹脂組成物では、微細なパターンを形状良く得るために必要となる照射部と未照射部との現像液に対する溶解速度の差が十分得られず、解像度が十分に得られない。また、アルカリ可溶性樹脂と酸により現像液に対する溶解性が変化する化合物とを混合して用いると、不均一な2層に分離したり、あるいはミクロ層分離によりレジスト表面に難溶化層が形成され、パターン形状が悪くなるという極めて重大な問題があった。

【0005】また、活性化学線により酸触媒を発生する化合物と酸により現像液に対する溶解性が変化する化合物を含有する化学増幅系感光性樹脂組成物は、レジスト反応機構として酸触媒反応と発生した酸の拡散を利用しているため、活性化学線照射時の酸発生率と発生した酸の拡散距離がレジスト特性に大きく影響する。すなわち、酸発生効率が低いと低感度となり、酸発生効率が高いと高感度となる。また、酸の拡散距離が短いと低感度となり、拡散距離が長いと高感度となる傾向がある。さらに、酸の拡散距離は解像度にも影響し、酸の拡散距離が短いと設計パターンに対し忠実に解像するため高解像度が得られ易いが、拡散距離が長いと設計パターンより広がり逆テーパー形状となり解像度が劣化することが多い。従って、感度と解像度はトレードオフの関係となりやすい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの放射線のパターン状照射によりパターン潜像形成部に酸を発生させ、この酸

を触媒とする反応によって、当該照射部と未照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを現出させるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物において、高感度、高解像度でかつパターン形状の良いポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、解像度及び、パターン形状の良好なレジストパターンを現出させることができるレジスト像の製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) アルカリ水溶液可溶性樹脂、(b) 活性化学線照射により酸を生じる化合物及び(c) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物を含有してなるポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物において、上記(c) 酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物の分子量が1,000~10,000であることを特徴とするポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物に関する。

【0009】また、本発明は、(b) 活性化学線照射により酸を生じる化合物がスルホン酸エステルである上記のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物に関する。

【0010】また、本発明は、(a) アルカリ水溶液可溶性樹脂がクレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物とアルデヒド化合物を酸触媒の存在下で重縮合させて得られるノボラック樹脂である上記のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、(a) アルカリ水溶液可溶性樹脂のポリスチレン換算分子量2,000以下の低分子量成分が0~10重量%である上記のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物に関する。

【0012】また、本発明は、(a) 成分、(b) 成分及び(c) 成分の配合量が(a) 成分の総量を100重量部に対して、(b) 成分が2~30重量部、(c) 成分が3~300重量部である上記のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物に関する。

【0013】また、本発明は、前記いずれかのポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物の塗膜を、活性化学線で照射し、次いで現像することと特徴とするレジスト像の製造法に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるアルカリ水溶液可溶性樹脂としては、例えばクレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物とアルデヒド化合物を酸触媒の存在下で重縮合させて得られるノボラック樹脂が好適に用いられる。

【0015】クレゾール化合物としては、o-クレゾール、m-クレゾール又はp-クレゾール、キシレノール化合物としては、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、

3,5-キシレノール等が使用され、これらは単独又は2種類以上併用して用いることができる。

【0016】アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等を挙げることができる。その使用量は、クレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物1モルに対して0.5~1モルの範囲が好ましい。

【0017】クレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物とアルデヒド化合物を重縮合するための酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、蟻酸、蔞酸、酢酸等の有機酸を挙げることができる。酸触媒の使用量は、クレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物1モルに対して、 1×10^{-5} ~ 1×10^{-1} モルの範囲が好ましい。重縮合の反応温度と反応時間は、合成原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常、反応温度は、70~130℃であり、反応時間は、1~12時間である。重縮合の方法としては、クレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物、アルデヒド類及び触媒を一括で仕込む方法、酸触媒下にクレゾール化合物及び／又はキシレノール化合物及びアルデヒド類を反応の進行と共に加えていく方法等を挙げることができる。重縮合終了後は、反応系内に存在する未反応原料、縮合水、触媒等を除去するために、減圧後、例えば、20~50 mmHgで、反応系内の温度を150~200℃に上昇させて、反応系内に存在する未反応原料、縮合水、酸触媒を除去し、その後、樹脂を回収する。

【0018】本発明では、アルカリ水溶液可溶性樹脂は、低分子量成分を除去したものをを用いても良い。アルカリ水溶液可溶性樹脂において、このような低分子量成分を削減あるいは除去する方法としては、溶解分別法が一般的である。すなわち、アルカリ水溶液可溶性樹脂をアセトン、エチルセロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メタノールのような良溶媒に溶解させワニスとし、このワニスをトルエン、ヘキサン、ペンタン、キシレン、水のような貧溶媒に添加していき、低分子量成分の多い希薄層と高分子量成分の多い濃厚層に分けるか、あるいは、高分子量成分の多い沈殿層を作ることにより、低分子量成分の削減あるいは除去を行う。

【0019】また、特開昭64-14229号公報に示されるように、アルカリ水溶液可溶性樹脂を粉碎しトルエン、キシレン等の芳香族溶媒中に分散させることにより、低分子量成分を抽出させ、低分子量成分の削減あるいは除去を行っても良い。

【0020】また、特開平2-222409号公報に示されるように、アルカリ水溶液可溶性樹脂を合成する際にアルカリ水溶液可溶性樹脂に対して良溶媒と貧溶媒を混合させて通常の重縮合合成反応を行って、低分子量成分の少ないアルカリ水溶液可溶性樹脂を得る方法を用いてもよい。

【0021】このような方法により、アルカリ水溶液可溶性樹脂のポリスチレン換算分子量2,000以下の低分子量成分を0~10重量%の範囲とすることができ、このようなアルカリ水溶液可溶性樹脂を用いても良い。本発明において、低分子量成分の比率は、標準ポリスチレンを用いて校正したゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により求め、分子量が2,000以下の全体に対する面積比から算出した。

【0022】本発明では、種々のポリフェノール化合物を添加することができる。特に、低分子量成分を削減あるいは除去したアルカリ水溶液可溶性樹脂の場合には、現像液に対する溶解性が低下し、十分な感度が得られない可能性があるため、現像液に対する溶解性を向上させるために種々のポリフェノール化合物を添加することが好ましい。これらのポリフェノール化合物としては、フェノール性水酸基を2~8個有する化合物であれば制限はない。これらのポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシフェニル-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-ビフェニル等を挙げることができる。これらのポリフェノール化合物はそれぞれ単独で用いても、また2種類以上用いても良い。

【0023】ポリフェノール化合物の配合量はアルカリ水溶液可溶性樹脂100重量部に対して2~30重量部であることが好ましく、特に5~25重量部であることが好ましい。

【0024】本発明に用いられる活性化学線照射により酸を生じる化合物としては、スルホン酸エステル化合物が好ましく用いられる。スルホン酸エステル化合物としては、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とアルキルスルホン酸あるいは芳香族スルホン酸とのエステルがあり、例えば、フェノール性水酸基を有する芳香族

化合物としてはフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレンなどがあり、アルキルスルホン酸としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブチルスルホン酸、カンファースルホン酸などがあり、芳香族スルホン酸としては、ベンゼンスルホン酸、ナフチルスルホン酸などがある。

【0025】フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とアルキルスルホン酸あるいは芳香族スルホン酸とのエステルは、通常のエステル化反応により合成できる。例えば、アルカリ性触媒下でフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とアルキルスルホン酸の塩化物あるいは芳香族スルホン酸の塩化物を反応させることができる。これにより得られた合成物は、適当な溶媒を用いて再結晶法あるいは再沈殿法により精製処理を行うことができる。

【0026】フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とアルキルスルホン酸あるいは芳香族スルホン酸とのエステル化合物は、活性化学線照射によりアルキルスルホン酸あるいは芳香族スルホン酸を発生する。発生する酸としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフチルスルホン酸、カンファースルホン酸などを挙げることができる。活性化学線照射により酸を生じる化合物の配合量は、活性化学線に対して十分な感度を与える観点からアルカリ水溶液可溶性樹脂100重量部に対して2~30重量部であることが好ましく、更に、5~25重量部であることが好ましい。活性化学線照射により酸を生じる化合物が多すぎると、溶媒に対する溶解性が低下し、また、少なすぎると十分な感度が得られない。

【0027】本発明に用いられる(c)酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物は、酸によって効率的に側鎖の酸分解性基が解離され、その最終生成物のアルカリ水溶液に対する溶解性が解離前の化合物のそれより著しく増加する。酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物としては、アクリル酸樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ヒドロキシスチレンの重合体(ポリビニルフェノールを包含する)などのアルカリ水溶液可溶性樹脂のフェノール性水酸基、カルボキシル基などの水素原子を酸の存在下で解離することが可能な基(酸分解性基)で置換した化合物が挙げられる。これらの化合物の分子量は1,000~10,000であることが必要で、この範囲の分子量を有する化合物がレジスト層の照射部と未照射部との現像液に対する溶解速度の差を大きくさせることができ、また、相分離のような現象も防ぐことができる。

【0028】酸分解性基を有するビニル重合体は、その水酸基又はカルボキシル基の全てが酸分解性基で保護さ

れている必要はない。酸分解性基を有するビニル重合体の分子量については、重量平均分子量(Mw) [ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンの検量線を用いて測定した重量平均分子量、以下同じ] が1,000~8,000のものが好ましい。この分子量の範囲の重合体は、アルカリ水溶液可溶性樹脂との相溶性が良い。

【0029】酸分解性基の具体例としては、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、ベンジルオキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、メトキシベンジル基、 α -ブチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 α -ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等を挙げることができる。その中でも、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、 α -ブトキシカルボニル基、1-エトキシエチル基、トリエチルシリル基が好ましい。

【0030】酸分解性基によるフェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素への置換率(すなわち、成分(c)全体のフェノール性水酸基又はカルボキシル基の水素と酸分解性基の総数に対する酸分解性基の割合)は、15~100%であることが好ましく、さらに、30~100%であることが好ましい。

【0031】本発明に用いられる(c)成分である酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物は、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有する化合物のフェノール性水酸基又はカルボキシル基水素原子を前記酸分解性基で置換することにより製造することができる。この方法としては、従来良く知られた方法を採用することができる。例えば、酸分解性基としてテトラヒドロピラニル基、1-エトキシエチル基等のアセタール基を導入する場合には、酸触媒の存在下に反応化剤として、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物を適当な反応溶媒中で反応させる。

【0032】(c)酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物の配合量は、(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂100重量部に対して3~300重量部であることが好ましく、さらに、5~200重量部であることが好ましい。酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物の配合量が多すぎると、照射部が酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性が増加する系では照射部の現像液に対する溶解速度が低下しやすくなり、また、酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物の配合量が少なすぎると、照射部が酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性が増加する系では未照射部の膜減り量が大きくなる傾向がある。

【0033】通常、本発明の成分(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂、(b)活性化学線照射により酸を生じる化合物及び(c)酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加される側鎖に酸分解性基を有する化合物は適当な溶剤に溶解され、レジスト溶液として提供される。本発明に用いられる溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のジエチレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、メチルアミルケトン等のケトン類、トルエン等の芳香族炭化水素類、2-ヒドロキシプロピオン酸等のエステル類を用いることができる。

【0034】溶剤の使用量は、溶剤を含む感光性樹脂組成物の総量に対して50~95重量%であることが好ましく、さらに、60~90重量%であることが好ましい。溶剤の使用量が少なすぎると溶剤のレジスト材料に対する十分な溶解性がなく、溶剤の使用量が多すぎるとレジスト膜とした場合に十分な膜厚が得られない。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物には、塗布性、例えばストリーション(膜厚のムラ)を防いだり、現像性を良くしたりするため、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、市販品としては、メガファクスF171、F173(大日本インキ化学工業(株)製商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製商品名)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製商品名)等がある。

【0036】更に、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、保存安定剤、溶解抑止剤等も配合することができる。

【0037】本発明の感光性樹脂組成物は、ウエハやガラス等の基板上にレジスト膜を形成し、活性化学線の照射、現像により、レジスト像が製造される。方法としては従来よく知られた方法を採用することができる。活性化学線の照射、現像の条件に特に制限はなく、例えば、エキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線のような放射線が用いられる。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ類、エチルアミン等の第1級アミン類、ジエチルアミン等の第2級アミン類、トリエチルアミン等の第3級アミン類、ジメチルエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の第4級アン

モニウム塩、又はペリジン等の環状アミン類を溶解させたアルカリ水溶液が使用される。

【0039】活性化学線により酸触媒を発生する化合物と酸により現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する化合物を含有する化学増幅系感光性樹脂組成物は、レジスト反応機構として酸触媒反応と発生した酸による反応を利用しているため、照射部と未照射部との現像液に対する溶解速度の差を十分に大きく確保できる必要がある。また、性質の異なる化合物を混合させて用いるために各々の組成物が均一に相溶している必要がある。また、活性化学線照射時の酸発生効率と発生した酸の拡散距離がレジスト特性に大きく影響する。すなわち、酸発生効率が低いと低感度となり、酸発生効率が高いと高感度となる。また、酸の拡散距離が短いと低感度となり、拡散距離が長いと高感度となる傾向がある。さらに、酸の拡散距離は解像度にも影響し、酸の拡散距離が短いと設計パターンに対し忠実に解像するため高解像度が得られやすいが、拡散距離が長いと設計パターンより広がり逆テーパー形状となり解像度が劣化することが多い。従って、感度と解像度はトレードオフの関係となりやすい。

【0040】本発明では、分子量が1,000~10,000の現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する化合物を用いることにより、照射部と未照射部との現像液に対する溶解速度の差を十分に大きく確保でき、各々の組成物が均一に相溶することができる。また、酸の発生効率の高いスルホン酸エステル化合物を活性化学線により酸を生じる化合物として使用しており、一定範囲の配合量とすることにより感度と解像度のトレードオフの関係を緩和し、特性のバランスの取れたレジスト材料を提供することを可能としたものである。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】合成例1-1

攪拌器、冷却管及び温度計を装着したセパラブルフラスコにm-クレゾール328.1g、p-クレゾール400.9g、37重量%ホルマリン361.2g及び蔞酸2.2gを仕込み、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を97℃に保ち攪拌しながら3時間重縮合反応を行った。その後、内温を180℃まで上げ、同時に反応容器内の圧力を10~20mmHgまで減圧し、未反応のクレゾール、ホルムアルデヒド、水及び蔞酸を回収した。次いで、溶融した樹脂を金属バットにあげクレゾールノボラック樹脂を回収した。この樹脂を樹脂1-1とする。

【0043】合成例1-2

合成例1で得た樹脂550gをエチルセロソルブアセテート1,100gに溶解させ樹脂ワニスとし、これにト

ルエン1,000g及びヘキサン1,000gを30分間混合攪拌した後、放置した。これにより、下層部分に高分子量成分の多い濃厚層を得ることができた。この濃厚層を分取し、減圧下乾燥させることにより、低分子量成分の削減されたアルカリ水溶液可溶性樹脂を得ることができた（以下、この樹脂を樹脂1-2とする）。樹脂1-2をGPCにより分析したところ、ポリスチレン換算分子量が2,000以下の低分子量成分の比率は5重量%であった。

10 【0044】合成例2

合成例1-1と同様のセパラブルフラスコに、m-クレゾール260.0g、p-クレゾール195.0g、3,5-キシレノール220.3g、37重量%ホルマリン339.0g及び蔞酸2.2gを仕込み、合成例1-1と同様の合成方法でノボラック樹脂を合成した（以下、この樹脂を樹脂2-1とする）。次いで、樹脂2-1を550g取りエチルセロソルブアセテート825gに溶解させ樹脂ワニスとし、これにメタノール1,100g及び蒸留水825gを30分間混合攪拌した後、放置し、下層部分に高分子量成分の多い濃厚層を得ることができた。この濃厚層を分取し、減圧下乾燥させることにより、低分子量成分の削減されたアルカリ水溶液可溶性樹脂を得ることができた（以下、この樹脂を樹脂2-2とする）。樹脂2-2をGPCにより分析したところ、ポリスチレン換算分子量が2,000以下の低分子量成分の比率は5重量%であった。

40 【0045】合成例3

攪拌器を装着したセパラブルフラスコにポリ(p-ビニルフェノール)（商品名リンカーM、丸善石油化学(株)製、分子量2800）20g、酢酸エチル300mlを仕込み、室温(25℃)下で攪拌し溶解させた。次いでフラスコ中に3,4-ジヒドロ-2H-ピラン105g、12N塩酸0.5mlを添加し、室温下で1時間攪拌した後、室温下で3日間放置した。次いで、反応溶液に水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を160ml加えてよく攪拌した後、有機層を取り出した。ここで得られた有機層の溶液を蒸留水300mlで3回洗浄した後、有機層を乾燥させ、エバポレータにより濃縮した。濃縮溶液50mlに対して石油エーテル500mlを用いて再沈殿を行った。再沈殿操作を2回繰り返した後、生成物を減圧乾燥器(3mmHg、40℃)で8時間乾燥し、分子量が3000であり、重合体中の水酸基の内95%の水酸基の水素をテトラヒドロピラニル基で置換したポリ(p-ビニルフェノール)22gを得た。

【0046】合成例4

合成例3と同様のセパラブルフラスコにトリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン20g、酢酸エチル300mlを仕込み、室温(25℃)下で攪拌し溶解させた。次いでフラスコ中に3,4-ジヒドロ-2H-ピラン10

5 g、12 N塩酸 0.5 ml を添加し、室温下で 1 時間攪拌した後、室温下で 3 日間放置した。次いで、反応溶液に水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38 重量% 水溶液を 160 ml 加えてよく攪拌した後、有機層を取り出した。ここで得られた有機層の溶液を蒸留水 300 ml で 3 回洗浄した後、有機層を乾燥させエバポレータにより濃縮した。濃縮溶液 50 ml に対して石油エーテル 500 ml を用いて再沈殿を行った。再沈殿操作を 2 回繰り返した後、生成物を減圧乾燥器 (3 mmHg、40℃) で 8 時間乾燥し、分子量が 530 で水酸基の内 95% の水酸基の水素をテトラヒドロピラニル基で置換したトリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン 20 g を得た。

【0047】合成例 5

攪拌器、温度計及び滴下漏斗を装着したセパラブルフラスコにピロガロール 30 g、4-ジメチルアミノピリジン 3.9 g、テトラヒドロフラン 300 ml を仕込み、室温 (25℃) 下で攪拌し溶解させた。次いで、フラスコを氷浴に浸し反応系の温度を 5℃ とした後、エタンスルホンクロライド 15 g を滴下漏斗により 20 分かけて滴下した。次いで、トリエチルアミン 95 g を滴下漏斗により 40 分かけて滴下した後、反応系内の温度を 5℃ としたまま 6 時間攪拌した。次いで、蒸留水 300 ml 中に反応溶液を入れ、析出した沈殿をろ別した。この沈殿をアセトンとエタノールを用いて再沈殿処理を数回繰り返し、ピロガロールのエタンスルホン酸エステル 32 g を得た。

【0048】実施例 1

攪拌機を装着したセパラブルフラスコに、合成例 1-2 で得た樹脂 1-2 を 74 g、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンを 18 g、合成例 3 で得た水酸基の水素をテトラヒドロピラニル基で置換したポリ (p-ビニルフェノール) を 10.1 g、合成例 5 で得たピロガロールのエタンスルホン酸エステルを 5 g 及び 2-ヘプタノン 432 g を仕込み、溶解し均一な溶液となったことを目視で確認した後、孔径 0.1 μm のメンブランフィルタでろ過し、レジスト溶液 (ポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物) を調製した。

【0049】得られたレジスト溶液をシリコンウエハ上に塗布し、120℃、10 分間熱処理して 0.7 μm の膜厚のレジスト膜を得た。この基板に、加速電圧 50 kV の電子線描画装置を用いて、3 μC/cm² の照射量でホールパターンをレジスト膜に描画した後、100℃、10 分間熱処理してレジストの潜像部分のアルカリ水溶液に対する溶解性を増加させる反応を促進した。この熱処理の後、水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38 重量% 水溶液を用いて潜像を形成したレジスト膜を 60 秒間現像し、ポジ型のレジストパターンを得た。0.15 μm のホールパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの断面形状は矩形で

あり良好であった。また、現像後の膜減り量は 0.02 μm であり、良好であった。

【0050】実施例 2

実施例 1 において、樹脂 1-2 を 74 g の代わりに樹脂 2-2 を 64.4 g、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンの配合量を 27.6 g とした以外は実施例 1 と同様にしてレジスト溶液を調製し、3.5 μC/cm² の照射量で電子線描画実験を行った。0.15 μm のホールパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの断面形状は矩形であり良好であった。また、現像後の膜減り量は 0.02 μm であり、良好であった。

【0051】実施例 3

実施例 1 において樹脂 1-2 を 74 g の代わりに樹脂 2-1 を 92 g、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンを配合しないとした以外は実施例 1 と同様にしてレジスト溶液を調製し、5.5 μC/cm² の照射量で電子線描画実験を行った。0.20 μm のホールパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの断面形状は矩形であり良好であった。また、現像後の膜減り量は 0.03 μm であり、良好であった。

【0052】比較例 1

実施例 1 において、合成例 3 で得た水酸基の水素をテトラヒドロピラニル基で置換したポリ (p-ビニルフェノール) を 10.1 g の代わりに合成例 4 で得た水酸基の水素をテトラヒドロピラニル基で置換したトリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンを 10.1 g 配合するとした以外は実施例 1 と同様にしてレジスト溶液を調製し、8.5 μC/cm² の照射量で電子線描画実験を行った。レジスト塗膜の残膜率は 60% となり、0.15 μm のホールパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの断面形状は順テーパ形状となっており良好ではなかった。

【0053】比較例 2

比較例 1 において、合成例 4 で得た水酸基の水素をテトラヒドロピラニル基で置換したトリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンを 20 g とし、比較例 1 と同様にレジスト溶液を調製し、3.5 μC/cm² の照射量で電子線描画実験を行った。レジスト塗膜の残膜率は 95% となり良好だったが、0.20 μm のホールパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察した結果、レジストパターンの断面形状は逆テーパ形状であり解像度は劣化していた。

【0054】

【発明の効果】本発明のポジ型化学増幅系感光性樹脂組成物は、紫外線、遠紫外線、電子線、X 線等の活性化学線に対して、高感度、高解像度でかつパターン形状に優れる。

【0055】本発明のレジスト像の製造法は、高解像度



(8)

特開2001-183838

14

13

で、形状に優れるレジストパターンを作製す

ることができる。

